

Partial Translation of JP63-251409 (Ref. 6)

Title of the invention: CATIONIC OLIGOMER

Publication No.: JP63-251409

Publication Date: October 18, 1988

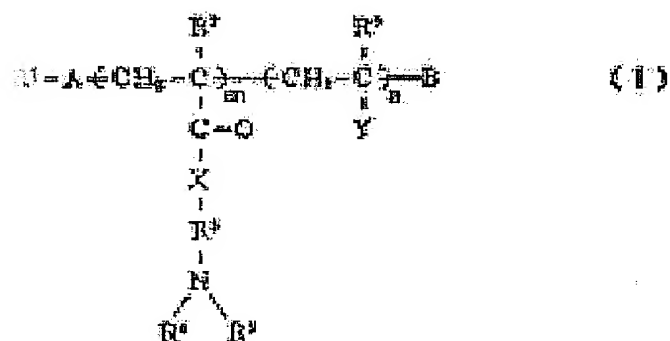
Filing No.: JP62-85814

Filing Date: April 9, 1987

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM. IND.

Claim 1

A cationic oligomer comprising a low molecular weight polymer having 500-10,000 of an average molecular weight and being represented by general formula (I):



[wherein R^1 is a C_6-18 alkyl group; R^2 and R^6 are independently H or CH_3 group; R^3 is $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ or $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$; R^4 and R^5 are independently H or a C_{1-3} alkyl group; A is a divalent organic group; B is H or a monovalent organic group; X is $-\text{O}-$ or $-\text{NH}-$; Y is $-\text{COOR}^7$ (wherein R^7 is a C_{1-18} alkyl or C_{2-7} hydroxyalkyl group), $-\text{CONR}^8\text{R}^9$ (wherein R^8 and R^9 are independently H or a C_{1-3} alkyl group), $-\text{C}\equiv\text{N}$ or $-\text{Ar}$; m is an integer of 2-100; and n is an integer of 0.1-100], an organic or inorganic acid salt of the low molecular weight polymer, or a quaternized polymer of the low molecular weight polymer.

Technical Field

The present invention relates to a hydrophilic, cationic oligomer which is useful as an emulsifier or treating agent for fiber and paper and the surface thereof.

Problems to be Solved by the Invention: To obtain a hydrophilic, cationic oligomer comprising a low-MW polymer of a specific structure, an organic or inorganic acid salt thereof or a quaternized product thereof, which is excellent in surface activity, in penetrating into textile and paper and in water resistance and is useful as a treating agent for these materials or as an emulsifier.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-251409

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月18日

C 05 F 20/34
C 07 C 93/18
103/44
103/64
121/407
121/417

1 0 1

7457-4H
A-8519-4H
A-7419-4H
Z-7327-4H
Z-7327-4H

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 カチオン性オリゴマー

⑯ 特 願 昭62-85814

⑰ 出 願 昭62(1987)4月9日

⑱ 発 明 者 吉 田 雅 年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 松 永 俊 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

最終頁に続く

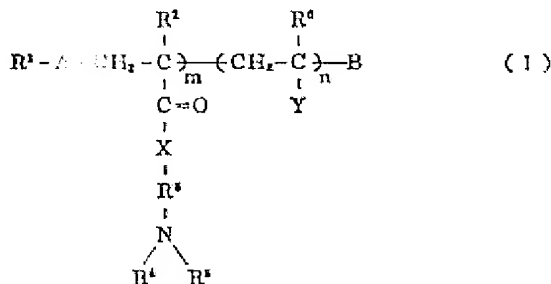
明 細 書

1. 発明の名称

カチオン性オリゴマー

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(1)




(但し、R¹は炭素数6～18のアルキル基であり、R²及びR³はそれぞれ独立に水素又はメチル基であり、R⁴は-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-

又は-CH₂-CH₂-であり、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、Aは2価の有機基であり、Bは水素又は1価の有機基であり、Xは-O-又は-NH-であり、Yは

-COOR⁷ (R⁷は炭素数1～18のアルキル基又は炭素数2～3のヒドロキシアルキル基を示す。)、

-CON< $\begin{array}{l} \text{R}^8 \\ \text{R}^9 \end{array}$ (R⁸及びR⁹はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～3のアルキル基を示す。)、-C≡N

又は  であり、mは2～1000の整数であり、

nは0又は1～1000の整数である。)

で表わされる平均分子量500～100000の低分子基重合体又は該低分子基重合体の有機酸もしくは無機酸の塩又は該低分子基重合体の四級化物であるカチオン性オリゴマー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は乳化剤、繊維処理剤、紙処理剤、表面処理剤として有用な新水性カチオン性オリゴマーに関するものである。

(従来の技術)

従来から分子内に塩基性窒素原子を有するビニル系モノマー、例えば、ビニルピリジンやアリル

アミンなどを重合して得られるカチオン性ポリマー又はオリゴマーは公知であり、繊維や紙の処理剤等、界面活性ポリマーとしての応用が試みられているが、界面活性能が無いか或いは有つても小さいものであるため繊維や紙への浸透力が弱く、よつて処理結果としては不十分であり、又耐水性に劣るため、耐久性も満足できるものではなかつた。更に乳化剤として満足に使用できるものでもなかつた。一例、例えばステアリルトリメチルアンモニウム塩の如き、低分子量のカチオン性界面活性剤は公知であるが、繊維や紙の処理剤として使用するには耐水性が不十分であつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、優れた界面活性能を有し、繊維や紙への浸透性及び耐水性が優れることによつて、これらの処理剤として好適に用いることができ、更に乳化剤としても優れた性能を発揮する親水性カチオン性ポリマーを提供することにある。

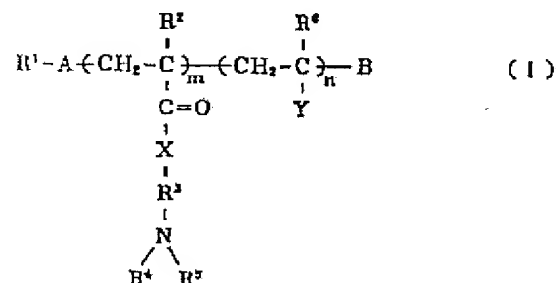
(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明のポリマーは、特定構造で特定分子量の低分子

量重合体、その塩又はその四級化物が前記目的を充分に満足するものであることを見出し本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、

一般式(1)



(但し、式中、 R^1 は炭素数6～18のアルキル基であり、 R^2 及び R^6 はそれぞれ独立に水系又はメチル基であり、 R^3 は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ であり、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水系又は炭素数1～3のアルキル基であり、 A は2個の有機基であり、 B は水系又は1個の有機基であり、 X は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、 Y は

- 3 -

$-\text{COOH}$ (R^1 は炭素数1～18のアルキル基又は炭素数2～18のヒドロキアルキル基を示す。)、

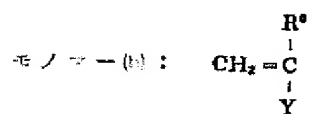
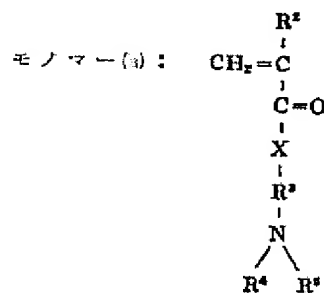
$-\text{CONR}^2$ (R^2 及び R^6 はそれぞれ独立に水系又は炭素数1～3のアルキル基を示す。)、 $-\text{C}\equiv\text{N}$

又は $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ であり、 m は2～1000の整数である、

n は1～1000の整数である。)で表わされる分子量500～100000の低分子量重合体又は低分子量重合体の有機酸もしくは有機酸の塩又は該低分子量重合体の四級化物であるカチオン性ポリマーに関する。

本発明のカチオン性オリゴマーは、下記一般式で表わされるモノマー(a)、該モノマー(a)の有機酸もしくは有機酸の塩及び該モノマー(a)の四級化物から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体を必須成分とし、必要により下記一般式で表わされるモノマー(b)を共重合成分に用いてラジカル重合して得られる重合体の末端にアルキル基が導入した構造のものである。

- 4 -



(但し、式中の $\text{R}^2 \sim \text{R}^6$ 、 X 及び Y は一般式(i)において定義したものと同一である。)

本発明における低分子量重合体は分子末端に長鎖アルキル基を有することが特徴であり、分子末端に長鎖アルキル基を導入するには種々の方法によることができるが、以下の①および②の方法によるのが有利である。

① 長鎖(炭素数6～18)のアルキルメルカプタンの塩やアルキル硫黄化合物の重合体を用いて、

モノマー(a)を必要によりモノマー(b)を共重合成分として重合する方法。

- ② 塩基性官能基、カルボキシル基、アミノ基、ハロゲン原子などの如き反応性基を有する(存在的形式のものも含む)反応性基含有開始剤および反応性基含有連鎖移動剤を用いてモノマー(a)を必要によりモノマー(b)を共重合成分に用いて重合して分子末端に反応性基を有するオリゴマーを合成し、次いでこの分子末端に前記の反応性基と反応しうる基(例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基等)と反応する長鎖のアルキル基を有する化合物(以下、アルキル化剤と記す。)を反応させる方法。

これらの中で、①の方法は、重合と同時に直接アルキル基の導入された低分子重合体が得られるので反応工程が簡略化でき、特に有利である。

本発明において使用するモノマー(a)は分子中に

— 7 —

2個以上の単位では親水性が不足し、100個以上単位では分子鎖が大きくなりすぎて界面活性が低下する。

本発明において必要により使用するモノマー(b)はモノマー(a)と共重合性の良好なモノマーであり、具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の如き(メタ)アクリル酸と長鎖のアルキルアルコールとのエステル化合物、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの如き(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル類、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの如き(メタ)アクリルアミド類、(メタ)アクリロニトリル；スチレンなどの如き(メタ)アクリル系以外のモノマーを挙げることができ、これらの内の1種又は2種以上をモノマー(b)として使用する。モノマー(a)は低分子

塩基性官能原子を有する(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド誘導体であり、具体例としては、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどの如き塩基性(メタ)アクリル酸エステル化合物類；アミノエチル(メタ)アクリルアミド、アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの如き塩基性(メタ)アクリルアミド化合物類等を挙げることができ、これらの内の1種又は2種以上の混合物を使用することができる。モノマー(a)は低分子重合体1分子中モノマー(a)単位が2~100個含有する量で使用する。モノマー(a)の使用量が低分子重合体1分子中モノマー(a)単位が

— 8 —

単位が100個以下となる量で使用する。使用量が前記の量より多いと界面活性が低下する。又モノマー(a)の中で特に親水性の低いモノマーを使用する場合は、カチオン性オリゴマーの水溶性又は水分分散性実用上支障ない範囲に維持できるようにモノマー(a)と使用量を選択して使用すべきである。

本発明における低分子量重合体を合成する前記①の方法において使用する長鎖のアルキルメルカプタンは直鎖状又は分枝状の脂族炭化水素のアルキルメルカプタン等であり、その具体例としては、例えばn-ヘキシルメルカプタン、n-オクタシルメルカプタン、n-デカシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等を挙げることができる。

本発明における低分子量重合体を合成する前記②の方法において使用する反応性基含有開始剤は分岐した開始剤切片によつて開始され生長したオリゴマーの分子鎖の末端にカルボキシル基、ア

で、約95%の糖酸を除去し、水を加えて濃度を調整し、調整液を加えてpHを7.0に調整し、カチオン性オリゴマー溶液(Ⅳ)を得た。カチオン性オリゴマーの平均分子量は約1000であつた。

実施例1 2-メチルヘキサカプタンの使用量を5部とする。実施例1と同様の操作をくり返して、平均分子量が約1000である比較用カチオン性オリゴマー溶液(Ⅱ)を得た。

実施例2 2-メチルヘキサカプタンの代わりにオクタデカカプタンを使用し、ジメチルアミノエチルメタクリレートの量を240部とする他は実施例1と同様の操作をくり返して、平均分子量が約1000であるカチオン性オリゴマー水溶液(Ⅲ)を得た。

比較例1 2-メチルヘキサカプタンを使用せず、重合剤として、イソブチロートリルを30%使用

すること以外は実施例1と同様の操作をくり返して、分子重量に長鎖アルキル基を有しない比較用カチオン性オリゴマー水溶液(Ⅵ)を得た。

実施例4

2-メチルヘキサカプタンの代わりにヒドロキシエチルメタクリレートを用いること以外は実施例1と同様の操作をくり返してカチオン性でない比較用オリゴマー水溶液(Ⅶ)を得た。平均分子量は約1000であつた。

実施例9

実施例1、2、3及び比較例1～4で得られ各々のオリゴマーを水で希釈して濃度0.1%の水溶液を調製した。これらの表面張力をデューヌーイの表面張力計を用い25℃で測定した結果を第2表に示す。

第 二 表

試溶液	表面張力 dyne/cm
(Ⅰ)	39.7
(Ⅱ)	40.9
(Ⅲ)	42.1
(Ⅳ)	38.8
(Ⅴ)	43.2
(Ⅵ)	41.5
(Ⅶ)	38.5
(Ⅷ)	40.6
(Ⅰ)	62.3
(Ⅱ)	48.9
(Ⅲ)	65.7
(Ⅳ)	55.3

実施例10

実施例1、2、3及び比較例1～4で得られた各々のオリゴマーをステキヒトサイズ度30秒の紙に0.5%の濃度になるよう均一に含浸し、これに赤色染料を溶解した水を少量滴下して吸収速度を観察したところ、本発明のカチオン性オリゴマー(Ⅰ)～(Ⅶ)を含浸したものは5秒以内に吸収されしかも流すに反しても赤色が落ちなかつたのに対し、比較用オリゴマー(Ⅱ)、(Ⅲ)及び(Ⅵ)では30秒以上を要し、比較用オリゴマー(Ⅳ)及び(Ⅶ)では流水に浸すと色が流れ落ちてしまつた。即ち、本発明のカチオン性オリゴマーは水性インクの吸収速度向上剤(吸染促進剤)、染色の耐水化剤として有用であることが明らかとなつた。

20

20

1.1

20/34

20/60

13/46

1/34

3/36

識別記号

MMR

MNH

内整理番号

8620-4J

8620-4J

6768-4L

7003-4L

7003-4L